

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656232

研究課題名(和文) 気相中の触媒金属/Si界面で起こる新規エッチング現象

研究課題名(英文) New etching phenomena occurring at catalytic metal/Si interface in gas phase

研究代表者

松村 道雄 (Matsumura, Michio)

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：20107080

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：金属を触媒としたSiの気相エッチング反応を確認するとともに、その原理を示した。反応は、フッ酸ガスを含む空気中において、触媒金属膜を堆積させたSi基板を100℃程度に加熱して行った。Auを触媒膜に用いた場合には、Si原子がAu層を透過して膜表面においてAuの触媒作用により酸化エッチングされて孔が形成される。Pdを触媒とした場合には、PdとSiが合金層を形成し、その表面でエッチングが進行する。この合金層の形成が等方的に起こるために、触媒のPdのサイズが小さい場合には、孔が広がる特徴がある。異種金属を組み合わせた触媒膜を用いると、触媒作用の違いにより円弧状の孔形成が起こることも見出した。

研究成果の概要(英文)：We discovered new gas-phase etching processes of Si using metallic catalyst and proposed the mechanisms based on the experimental results. In each experiment, etching was carried out with a Si substrate, on which a metal film was loaded, in air containing hydrofluoric acid gas at 100 C. When a Au layer was used as the catalyst, Si atoms, which passed through the Au layer, were oxidatively etched on the Au surface. When a Pd layer was used as the catalyst, etching proceeded via a Pd-Si alloy. Since the alloy was produced isotropically, the pore formed in Si was much larger than the size of the Pd layer, especially when the size was small. In addition, we found that arc-shaped pores can be formed by combining two different metal catalysts.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：気相エッチング 微細加工 シリコン 触媒

### 1. 研究開始当初の背景

先に、我々は触媒金属を付与した部分で選択的に溶液エッチングが起こる現象を見出し、成果を発表した。その成果は世界的に関心を集めている。本研究においては、我々は液相反応ではなく、気相反応でも金属触媒を利用した Si のエッチングが可能ではないかと思いついた。仮に、気相でも Si のエッチング現象が起こるとすると、学術的にも応用的にも大きな意義があると期待された。なお、我々は予備的研究において、気相でのエッチングを示唆する結果を得ていた。

### 2. 研究の目的

(1) 金属触媒を用いた Si の気相エッチング現象については全く知られていなかった現象であり、その現象が起こるかどうかを確認する。

(2) 溶液系での酸化剤を含むフッ酸溶液中の Si のエッチング現象は電気化学的に進行する。しかし、気相ではそのような機構は起こりえないことから、その機構の解明を目指す。

(3) 金属触媒を用いた気相エッチングは、新たな Si や関連材料の微細加工技術として意義を持つと考えられることから、その特長を生かした新たな微細加工技術の可能性を探る。

### 3. 研究の方法

Si の気相でのエッチングの触媒として、Si 基板上に各種の大きさ (0.1-1000  $\mu\text{m}$ ) の金属薄膜を堆積させ、エッチングのための容器内に配置した (図 1 参照)。その上で、容器内にフッ酸ガスおよび空気を導入した。具体的には、空気を 50%HF 水溶液をバブリングした上で容器に導入して用いた。必要に応じて、Si 容器内に設置したヒータにより、Si に温度を加えた (50 - 150  $^{\circ}\text{C}$ )。このような処理後のサンプルを、透過電子顕微鏡等により観察し、エッチングの進行を確認した。

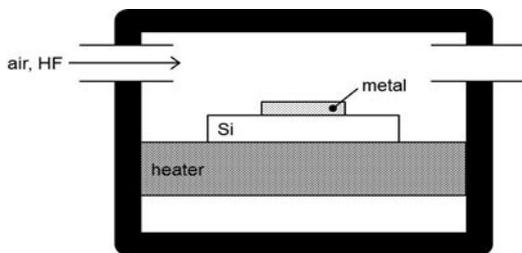


図 1 気相エッチングのための反応容器の模式図

### 4. 研究成果

(1) 金属触媒を用いた Si の気相エッチングの確認

気相エッチングが進行することの確認

室温においてエッチングを試みたが、ほとんどエッチングの進行は認められなかった。

しかし、Si に熱を加えるとエッチングの進行が確認されるようになった。図 2 には、100  $^{\circ}\text{C}$  で加熱した条件において、直径 1  $\mu\text{m}$  の Au 膜を触媒として用いることにより形成された Si の孔の SEM 像を示した。

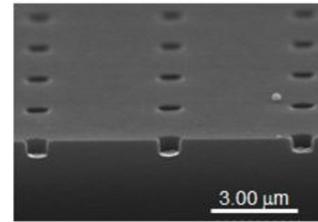


図 2 Au 蒸着膜を触媒として用いて形成した Si の孔。処理時間 1 時間、処理温度 100  $^{\circ}\text{C}$ 。(Au 堆積条件は最適化されていない)

図 2 の結果では、エッチング速度は遅いことから、速度を支配している可能性がある要因として、触媒金属の種類、堆積法等を検討した。その結果、触媒金属としては、Pd を用いた場合に他の金属より速いが、エッチングの進行とともに孔が大きく広がること (最初の金属膜が小さい場合に特に顕著に見られる)、また、Au を用いた場合にはエッチ速度が、Au 膜の厚さや蒸着による堆積速度に依存すること、などがわかった。そこで、Au を触媒とした場合、および Pd を触媒とした場合を中心に検討を行い、以下のことがわかった。

Au を触媒としたときの気相エッチングの特徴

Au 膜厚を変化させて、1 時間の処理 (100  $^{\circ}\text{C}$  の条件) でエッチングを行うと、約 30 nm 程度の膜厚の時に最も早くエッチングが進行することがわかった。また、Au の蒸着速度が 0.1 nm/s 以下になるとエッチング速度が遅くなることがわかった。これらの条件を組み合わせた結果、1 時間の処理で 4  $\mu\text{m}$  の深さ (図 2 場合の約 10 倍) の孔形成が行えるようになった (図 3 参照)。

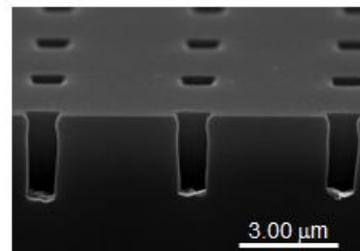


図 3 最適化された条件での Au 膜を触媒として用いて形成された Si の孔 (1 時間処理) の断面 SEM 像。

Pd を触媒としたときの気相エッチングの特徴

触媒として Pd 蒸着膜を用いた場合の顕著な特徴は、エッチング速度が速いことにある。図 5 に、直径 1 mm の Pd 蒸着膜を触媒として、100  $^{\circ}\text{C}$  において 3 時間のエッチング処理を行

って形成された孔のレーザー顕微鏡写真と、その深さのプロファイルを示した。平均の深さは約 110  $\mu\text{m}$  に達しており、Au を触媒としたときと比べて孔形成速度は 40 倍にもなる。

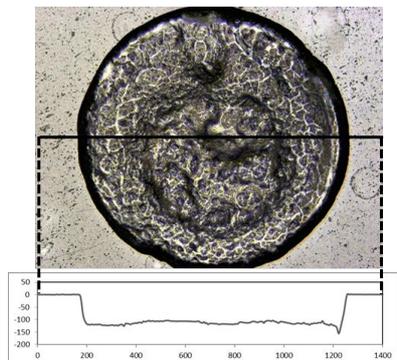


図4 直系 1 mm の Pd 触媒を用いたエッチング(100 、 3 時間)により形成された孔のレーザー顕微鏡写真および孔の深さプロファイル。

Pd を触媒としたときのもう一つの特徴は、孔形成が Pd 堆積面積より大きく拡大することである。これは、Au を触媒とした場合は、最初の Au 堆積膜とほぼ同じ形状の孔が形成されること対照的であり、Au と Pd でエッチングの機構が異なっていることを示唆している。

## (2)機構の解明

### Au を触媒に用いた場合

Au 膜を Si 基板の上に堆積させ、空気中および HF を含む空気中で、それぞれ 100 で加熱処理した後の深さ方向の原子組成分布を図 6 に示した。図 5 (a) に見られるように、加熱処理後、Si 原子が Au 膜を透過して、Au 表面に Si 酸化物層を形成していることがわかる。一方、同じ処理を、HF ガスを含む雰囲気で行った場合には、図 5 (b) に見られるように表面の Si 原子量は大きく減少しており、Au 表面に到達した Si が除去されることにより(恐らく  $\text{SiF}_4$  として)、エッチングが進行することがわかった。つまり、Au 膜の機能としては、その堆積部分で下地の Si を Au 膜の上に拡散させること、および膜表面に到達した Si 原子を触媒的に、酸素を酸化剤とした酸化エッチングにより除去する働きがあると判明した。この機構により、Au 膜の形状を反映した孔形成が進行することになる。

Si 原子が Au 膜を透過する速度がエッチング速度を大きく支配していることもわかった。膜厚を厚くすると、透過速度が遅くなるため、孔形成速度は遅くなる。また、Au 膜の堆積条件によっても、孔形成速度は異なる。恐らく、堆積条件により Au 膜内部の粒界構造が異なり、そのため粒界を通っての Si の拡散速度に違いが生じていると考えられた。なお、Au 膜厚がある程度より厚くなると、Au 膜を透過するよりも Au 膜の端の部分通っての拡散が速くなるため、図 6 に見られるよう

に、エッチングに伴って、Au 膜の変形、およびそれに伴う孔の変形が起こるようになった。

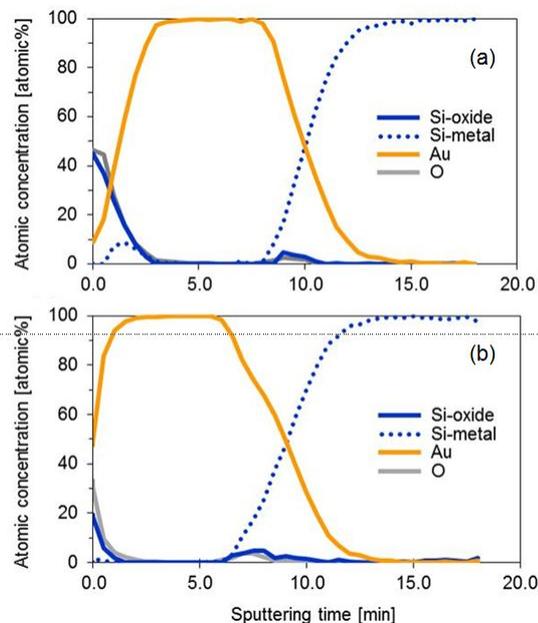


図5 Au 膜 (20 nm) を Si 基板の上に堆積させ 100 に加熱処理(30 分間)した後のオージェ分析による深さ方向の原子組成分布。処理雰囲気：(a)空気中、(b)HF を含む空気中。

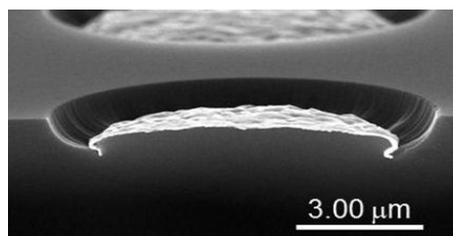


図6 厚めの Au 膜を Si 基板に堆積させてエッチングを行った場合の孔の形状(SEM 像)。

### Pd を触媒に用いた場合

Pd 膜を Si に堆積させて加熱した場合には、Au 膜の場合とは大きく異なり、Pd 膜が 20 nm より厚い場合には、加熱処理後も Pd 膜上に Si が表れることはない。しかし、Pd と Si の界面には、Pd-Si の合金層が形成され、Pd 膜がごく薄い場合には、加熱後に Pd 層全体が合金層となる。Pd 触媒によるエッチングはごく薄い層により有効に進行することから、この合金層表面において Si が選択的に酸化エッチングされ(おそらく  $\text{SiF}_4$  として)、孔形成が進行すると考えられた。つまり、エッチング進行中は、合金層の下から Si 原子が供給され続けることになり、合金層が薄い場合には、その拡散が速いために速い孔形成が実現したと考えられる。この合金層形成は、Si と Pd の界面で等方的に進行するために、形成される孔は、堆積した Pd の形状より広がってくる。この効果は、堆積した Pd 膜のサ

イズが小さい場合に顕著に観察される。図7に示した結果の例では、1 $\mu$ m角のPd膜によるエッチングにより、大きく円形に広がった孔が成長している。

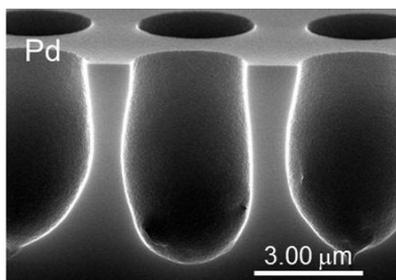


図7 Pd膜(1 $\mu$ m角、厚さ10nm)によりエッチング(100 $^\circ$ )により形成された孔の断面SEM像。

### (3) 新たな微細加工技術の可能性の探索

上記のエッチング現象は、全く新規のものであり、新たな半導体微細加工技術に展開できる可能性がある。そのような可能性を探るために、以下の検討を行った。

#### 異種金属層を組み合わせた非直線孔の形成

AuとPdにより、エッチングの機構が異なるとともに、エッチング速度に大きな違いがあることを示した。また、機構の検討はできていないが、上記金属以外にも、Pt、Irなども触媒になりうることを確認している。

図8(a)に模式図を示すように、孔形成速度の異なる金属種を組み合わせて用いることにより、また、同種金属であっても堆積条件を変えることにより、場所により孔形成速度に違いが生じることが予想される。そこで、このことを利用すれば、非直線的な孔形成が形成されると期待された。図8(b)はそれを実証した結果で、円弧状の孔が形成されたことを示している。

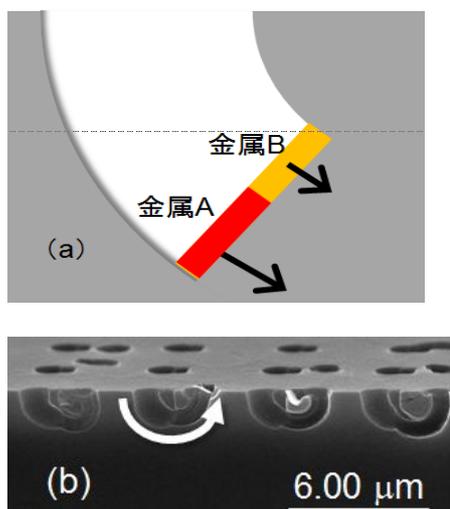


図8 (a) 異種金属触媒の利用による非直線的な孔形成の模式図、(b) 異種金属触媒の利用により形成された円弧状孔の断面SEM像。

### Si以外の材料への金属触媒を用いた気相エッチングの適用性の検討

Si以外の材料として、SiC単結晶およびグラフィーカーボン基板を用いて、金属触媒による気相エッチングを検討した。100 $^\circ$ の条件で金属触媒を利用したエッチングを行ったが、孔形成は認められなかった。

このことから、適用できる材料は、上記のメカニズムのように、金属と合金を作るもの、あるいは、金属層を透過できる材料に限られるようである。

### (4) 成果のまとめ

これまで知られていなかった、金属を触媒としたSiの気相エッチング反応を確認するとともに、その原理を解明し、また、応用への可能性の検討を行った。その現象は、溶液中の金属触媒エッチングとは機構も異なる新たなものであり、学術的に大きな意味を持っていると考えている。また、応用的にも、従来にない新たなエッチング手法を提示することができた。円弧状孔の形成など、従来法では不可能であった加工技術への発展も期待されることから、応用的な意義も大きいと考えている。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計0件)

〔学会発表〕(計3件)

2012.9.11-14、第73回応用物理学会学術講演会(愛媛大学・松山大学)「金属触媒を用いたシリコンの新規気相エッチング法」、永田 大地、杉田 智彦、池田 茂、松村 道雄

2013.4.1-5、2013 MRS Spring Meeting (San Francisco)「Making Fine Cu Wires in a Si Wafer Using Catalytic Reactions」、K.

Tatsumi, S. Ikeda and M. Matsumura

2013.9.16-20 第74回応用物理学会秋期学術講演会(同志社大学)「Pd触媒を用いたSiの気相エッチングと貫通孔形成」、川口 遼馬、原田隆史、池田 茂、松村道雄

2014.4.21-25、2014 MRS Spring Meeting (San Francisco)「Making Through Holes in Si for 3D IC Packaging by Metal-Catalyzed Wet Etching: Progress and Challenges」、R. Kawaguchi, K. Tatsumi, T. Harada, S. Ikeda and M. Matsumura

2014.6.9、第一回日仏三次元集積回路ワークショップ(日仏会館)「TSV Formation by Metal-Assisted Chemical Etching」、松村道雄

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称: 結晶基板に孔を形成する方法、並びに

結晶基板に配線や配管を有する機能デバイス

発明者：松村道雄、永田大地、釘宮公一

権利者：大阪大学

種類：特開

番号：2014-45030

出願年月日：平成 24 年 8 月 24 日

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

〔その他〕

ホームページ等

#### 6．研究組織

##### (1)研究代表者

松村 道雄（MATSUMURA, Michio）

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：20107080

研究者番号：20107080

##### (2)研究分担者

なし

##### (3)連携研究者

なし